

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-046075

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

(21)Application number : 08-237740

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 09.09.1996

(72)Inventor : TABAYASHI ISAO  
KAWAI KAZUNARI  
INOUE SADAHIRO

(30)Priority

Priority number : 07312373  
08131806Priority date : 30.11.1995  
27.05.1996

Priority country : JP

JP

## (54) WATER-BASED INK FOR INK JET PRINTING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-based ink high in infiltrativity and redissolvability by adding a lower alcohol's propylene oxide addition polymer to an ink prepared by dispersing in an aqueous medium a colored resin particles with a colorant contained in a film-forming resin.

SOLUTION: First, an ink is prepared by the following process: a film-forming resin (e.g. styrene-acrylic acid resin) and a colorant (e.g. carbon black) are blended with methyl ethyl ketone and glass beads followed by kneading by use of a paint shaker, and methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol are then added to the resultant blend into a mill-base solution, which, in turn, is incorporated with triethanolamine followed by dripping a mixed solution composed of glycerol and ion-exchanged water into the mixture under agitation followed by distilling off the organic solvent. The ink thus prepared is such one that colored resin particles with the colorant included in the film-forming resin is dispersed in an aqueous medium. Subsequently, the ink is blended with a lower alcohol's propylene oxide addition polymer to obtain the objective water-based ink low in blurring and foaming and good in infiltrativity and redissolvability.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

## BEST AVAILABLE COPY

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] the ink jet record characterized by containing the propylene oxide addition polymer of lower alcohol in the ink which the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out with film-forming resin (A) is distributing in an aqueous medium -- service water -- sex ink.

[Claim 2] Ink according to claim 1 ink is ink which contains self-water-dispersion resin as resin (A), or is [ ink ] ink containing film-forming resin and a surfactant hydrophobic by water-insoluble nature as resin (A).

[Claim 3] Ink according to claim 1 whose ink is ink which contains self-water-dispersion resin as resin (A).

[Claim 4] Ink according to claim 1, 2, or 3 whose propylene oxide addition polymer of lower alcohol is a propylene oxide addition polymer of the lower alcohol of carbon numbers 1-6.

[Claim 5] Ink according to claim 1, 2, or 3 whose propylene oxide addition polymer of lower alcohol the propylene oxide-ethylene oxide of the lower alcohol of carbon numbers 1-6 is an addition polymer.

[Claim 6] Ink according to claim 1, 2, or 3 whose number of propylene oxide addition mols of the propylene oxide addition polymer of lower alcohol is two - eight mols.

[Claim 7] Ink according to claim 5 whose addition polymer is a polymer whose propylene oxide-ethylene oxide of the lower alcohol of carbon numbers 1-6 is two - eight mols of propylene oxide addition mol numbers, and two - eight mols of ethylene oxide addition mol numbers.

[Claim 8] Ink according to claim 4 whose propylene oxide addition polymer of lower alcohol is an one mol adduct of propylene oxide of the lower alcohol of carbon numbers 2-4.

[Claim 9] Ink according to claim 4 whose propylene oxide addition polymers of lower alcohol are 10-40 average addition mols of the propylene oxide of the butyl alcohol of a carbon number 4.

[Claim 10] Ink according to claim 3 in which the acid number in which the resin in ink (A) has an acid radical is characterized by being self-water-dispersion resin with which it comes to neutralize or more 50 some 280 or less synthetic resin [ at least ] (a) by the base (b).

[Claim 11] Ink according to claim 10 whose base (b) is an alcoholic amine.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

## BEST AVAILABLE COPY

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] the ink jet record of the blot on a recorded material with little this invention — service water — the ink jet record by which the self-water-dispersion resin containing a coloring agent was preferably distributed in the aqueous medium about sex ink and which there were few blots on a recorded material and they moreover made reduce foamability — service water — it is related with sex ink.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the ink for ink jet record has oily ink and water color ink when it is divided roughly, oily ink has a problem an odor and in respect of toxicity, and is becoming in use [ water color ink ].

[0003] However, since many of conventional water color ink used water soluble dye as a coloring agent, it had the fault that a water resisting property and lightfastness were bad. Moreover, since the color was dissolving with the molecular level, when printed in the so-called regular papers, such as a copy paper currently generally used in office, the bleeding called a mustache-like feather ring was produced and remarkable deterioration of printing quality had been caused.

[0004] The various proposals of the pitch powder type ink which connotes a coloring agent as ink, or the polymeric latex or the microcapsule of the resin dissolution mold which the so-called water pigment ink was variously proposed [ mold ] in the past in order to improve the above-mentioned fault, for example, distributed carbon black and an organic pigment, using water soluble resin as a binder-cum-a dispersant are made.

[0005] The water color ink of a resin dissolution mold tended to produce the abnormality injection by the ink viscosity rise near a nozzle, and the worst nozzle blinding with moisture evaporation of ink. Moreover, since water soluble resin was used, a water resisting property was not able to say that it was enough.

[0006] There is an advantage of the viscosity rise accompanying moisture evaporation of ink having comparatively little pitch powder type water color ink, and excelling in a water resisting property. Specifically by the ink constituent and JP,62-95366,A containing the urethane polymer latex containing a color, it mixes with the water solution which dissolves a polymer and fat dye and contains a surface (interface) activator further in a water-insoluble nature organic solvent at JP,58-45272,A. After making it emulsify, the ink containing the color by which evaporated the solvent and endocyst was carried out into the polymer particle is proposed, the manufacturing method of the coloring agent aqueous suspension by making boundary tension between the organic solvent at the time of capsulation and water into 10 dynes or less is proposed, and the recording ink containing the coloring matter which carried out macro capsulation similarly etc. is proposed by JP,1-170672,A at JP,62-254833,A.

[0007] However, it was not necessarily enough, and the distributed stability of the coloring resin distribution object obtained by them had large foaming under the effect of the surface active agent used at the time of capsulation, and was not necessarily enough. [ of the injection property of an ink jet ]

[0008] Although conventional ink which was described above has approaches, such as addition of the defoaming agent of emulsification distributed process input output equipment of a silicone system known conventionally, in order for a blot to tend to become comparatively large on a recorded material, and foaming is large and to improve these, in them, effectiveness is weak.

[0009] moreover, the case where, especially as for microcapsule type ink, it uses together water-insoluble nature, and hydrophobic film-forming resin and a hydrophobic surfactant when using the defoaming agent and penetrating agent of a general solvent system — an imitation — the case where self-water-dispersion film-forming resin is used — an imitation — the inclination which is easy to produce the swelling of capsule resin and the dissolution, and becomes inadequate [ the stability of a microcapsule ] as a result was also strong.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the ink jet record with the well-known technical problem which this invention tends to solve — service water — it is in offering the ink was excellent in permeability and the blot excelled [ ink ] in little printing quality on the recorded material as sex ink using the ink which the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out is distributing in an aqueous medium with film-forming resin (A). moreover, the ink jet record containing the coloring resin particle which is excellent in distributed stability, and nozzle blinding does not have, either, and has the ink jet injection property by which foaming of ink was stabilized few, and the outstanding remelting nature, without killing the features of pitch powder type water color ink excellent in the said printing quality, a water resisting property, and lightfastness as a result — service water — it is in offering sex ink.

## BEST AVAILABLE COPY

[0011]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. came to solve this invention, as a result of repeating research wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0012] namely, the ink jet record characterized by this invention containing the propylene oxide addition polymer of lower alcohol in the ink which the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out with film-forming resin (A) is distributing in an aqueous medium — service water — sex ink is offered.

[0013] Generally the base of the water color ink for ink jet record of this invention has the fault of being easy to generate the blot on a recorded material, although a coloring agent (B) consists of an aqueous medium containing the coloring resin particle by which endocyst was carried out with film-forming resin (A). Moreover, by water-insoluble nature, in the case of hydrophobic resin, in order to surely use an emulsifier, i.e., a surfactant, together to it, foaming also becomes [ the film-forming resin which constitutes the particle concerned as an example in order to give the distributed stability in the aqueous medium of a coloring resin particle ] large.

[0014] Moreover, since resin itself has surface activity ability apart from it also when the film-forming resin which constitutes the particle concerned is self-water-dispersion resin, a surfactant is not used but \*\* also has the inclination for foaming to become large. Especially in the case of the self-water-dispersion resin with which this inclination contains many hydrophilic radicals, such as an alkali neutralization salt of an anionic functional group, and \*\*\*\*\*, etc., it is remarkable.

[0015] This invention sets to one of the purposes whether the ink which the coloring resin particle which is obtained by such a conventional emulsion-polymerization formula, a conventional phase inversion emulsification formula, etc., and to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out with film-forming resin (A) is distributing in an aqueous medium loses the blot on the recorded material twisted insufficiently [ permeability ] which it has in a proper, and to make it decrease. Or it is setting to control a remarkable foam formation phenomenon to one of the purposes.

[0016] For this reason, although it is necessary to press down the permeability of ink, and/or foaming, distributed stability is good few, and the amelioration effectiveness of the permeability to a recorded material is more high, or the dissolution and swelling of a coloring resin particle use the propylene oxide addition polymer of lower alcohol by this invention as the defoaming agent which controls foaming effectively, or a permeability grant agent.

[0017] As a propylene oxide addition polymer of this lower alcohol, the propylene oxide addition polymer of the lower alcohol of carbon numbers 1-6 is mentioned, for example, and, specifically, the propylene oxide independent addition polymer of the lower alcohol of carbon numbers 1-6, \*\*\*\*\* of the propylene oxide of the lower alcohol of carbon numbers 1-6 and other alkylene oxide, etc. are mentioned.

[0018] As alkylene oxide of others which are used together by the propylene oxide in this case, ethylene oxide, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned, for example. The permeability amelioration effectiveness or the foam inhibition effectiveness that the direction of an adduct makes a block the purpose by this invention compared with an addition polymer in random although a block is good in \*\*\*\* at an addition polymer even if random is [ in \*\*\*\*\* ] an addition polymer for it is more high.

[0019] The propylene oxide addition polymer of lower alcohol is a compound whose block with ethylene oxide is an addition polymer and whose number of addition mols of propylene oxide and ethylene oxide is two - eight mols respectively preferably in respect of the permeability to a recorded material, and/or foam inhibition nature. The ethylene oxide of a butanol and a propylene oxide block specifically have an effective addition polymer more preferably, and especially each number of addition mols has a three - six-mol desirable thing.

[0020] Compared with only the propylene oxide independent addition polymer of lower alcohol being used for the propylene oxide addition polymer of lower alcohol, the propylene oxide-ethylene oxide of it and lower alcohol of concomitant use with an addition polymer is desirable, and the propylene oxide (two - eight mols)-ethylene oxide (two - eight mols) of the two - eight mol addition polymer of propylene oxide of the lower alcohol of carbon numbers 1-6 and the lower alcohol of carbon numbers 1-6 of concomitant use with an addition polymer is especially the most desirable.

[0021] especially the one mol adduct of propylene oxide of the lower alcohol of carbon numbers 2-4 give the permeability which did not spoil the stability at the time of storage of the ink which the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) be carried out be distribute in an aqueous medium, but pressed down condensation and the welding of the coloring resin particle which caused the poor remelting nature at the time of moisture evaporation of ink to the minimum, and be excellent in ink with film-forming resin (A) among the propylene oxide addition polymers of lower alcohol.

[0022] the propylene oxide addition polymer of lower alcohol — \*\* — the polymer with 10-40 average addition mols of the propylene oxide of the butyl alcohol of a carbon number 4 give the antifoam which did not spoil the stability at the time of storage of the ink which the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) be carried out be distribute in an aqueous medium, but pressed down condensation and the welding of the coloring resin particle which caused the poor remelting nature at the time of moisture evaporation of ink to the minimum, and be excellent in ink with film-forming resin (A) inside.

[0023] Below, the concrete example of a compound of the propylene oxide addition polymer of lower alcohol is shown.

Compound 1 Propylene oxide (three mols) addition polymer compound 2 of a methanol Ethylene oxide (two mols) propylene oxide (six mols) addition polymer compound 3 of propanol The propylene oxide (four mols) addition polymer compound 4 of a butanol The ethylene oxide of a butanol - propylene oxide (Four mols) (Four mols)

## BEST AVAILABLE COPY

Addition polymer compound 5 Ethylene oxide (six mols) propylene oxide (six mols) addition polymer compound 6 of a butanol The ethylene oxide (six mols) propylene oxide (four mols) addition polymer compound 7 of a hexanol propylene oxide (one mol) adduct compound 8 of propanol the propylene oxide (17.7 mols) addition polymer of a butanol — the propylene oxide addition polymer of the lower alcohol of these May use by one kind, or may combine two or more kinds, and, as for the content in the inside of those ink, it is desirable to be added so that foaming of ink may become min. Moreover, although not especially restricted to an ink front face that what is necessary is just to press down an addition on the level which does not carry out layer separation, generally it is about 0.01 – 10% of the weight of the range.

[0024] In the film-forming resin (A) which constitutes a coloring resin particle, although there is especially no limit of the class of the resin (A) concerned, film-forming resin hydrophobic by water-insoluble nature and self-water-dispersion film-forming resin are mentioned, for example. Although the former film-forming resin is low foamability in itself, since its former resin itself does not have water-dispersion, as a result of containing the surfactant for making water distribute it in ink as an indispensable component, in the case of the ink using it, the ink becomes a thing with high foamability. On the other hand, the ink in which, as for the case of the latter film-forming resin, \*\* also contains the resin concerned excluding a surfactant according to the own surface activity operation of itself of a hydrophilic radical (or hydrophilic atomic group) becomes a thing with high foamability.

[0025] As film-forming resin (A) contained in base ink When self-water-dispersion film-forming resin combines with the specific defoaming agent used by said this invention, or a permeability grant agent, the defoaming effectiveness is more high and a waterproof high image can be printed. The acid number especially with or more 50 280 or less synthetic resin (a) In the case of the self-water-dispersion resin with which it comes to neutralize at least the part by the base (b), the distributed stability which is remarkable, and the dissolution swelling of a coloring resin particle does not have it, either, and was excellent is maintainable, and it can perform printing of the image which was moreover more excellent in the water resisting property. [ of the effectiveness of said defoaming agent or a permeability grant agent ]

[0026] As film-forming resin (A), each of the water-insoluble nature and the hydrophobic film-forming resin of well-known common use, and self-water-dispersion resin can use it. As such resin (A), although there is especially no limit, acrylic acid resin, maleic resin, polyester resin, etc. are mentioned, for example.

[0027] Most generally the synthetic resin (a) which has the specific acid number which has the acid radical for obtaining desirable self-water-dispersion resin described above as resin (A) is styrene-(meta) acrylic-acid system resin. As the resin (a) concerned, permutation styrene, for example like styrene or alpha methyl styrene, Acrylic ester, such as acrylic-acid methyl ester, ethyl-acrylate ester, butyl acrylate ester, and 2-ethylhexyl acrylate ester, At least one or more monomeric units chosen from methacrylic ester, such as methacrylic acid methylester, ethyl methacrylate ester, methacrylic-acid butyl ester, and 2-ethylhexyl methacrylate, It is a copolymer including at least one or more monomeric units chosen from an acrylic acid and a methacrylic acid.

[0028] At least, the part twists these copolymers to bridge formation and polyvalent metal of covalent-bond nature, and ion bridge formation may be carried out. When using resin (A) as self-water-dispersion resin using said synthetic resin (a), a part of the acid radical [ at least ] needs to be neutralized by the base (b). The neutralization by the base, i.e., an alkaline neutralizer, may be superfluously added, if it is necessary to neutralize to extent which the self-water-dispersion resin obtained does not dissolve in water and resin does not dissolve in an aqueous medium.

[0029] Although the neutralization index of resin (a) is not necessarily limited, it is desirable to neutralize more than 60 mol % of the acid radical of resin (a). The coloring agent obtained as a neutralization index is more than 60 mol % is a particle, and excellent in distributed stability.

[0030] a base (b) — as an alkaline neutralizer — others [ alkalis /, such as a hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a lithium hydroxide, ammonia, triethylamine, and a morpholine ] — especially — alcoholic amines, such as triethanolamine, diethanolamine, and N-methyldiethanolamine, — ink jet record — service water — it is desirable as sex ink.

[0031] Although what is necessary is just to choose whether it adds in an aqueous medium, and an approach in case the organic solvent solution and aqueous medium of whether it is beforehand added in the organic solvent solution of this resin (a) and this resin (a) are mixed as an approach of adding this neutralizer to the resin (a) of the specific acid number which has the acid radical used by this invention, and neutralizing to it, the former is more desirable at a point with easy particle diameter control.

[0032] Although especially the coloring agent (B) in this invention is not limited, colors, such as fat dye, such as monoazo besides organic pigments, such as azo pigments, such as inorganic pigments, such as carbon black, black titanium oxide, a titanium white, zinc sulfide, and red ocher, a phthalocyanine pigment, monoazo, and a JISUAZO system, a phthalocyanine pigment, and a quinacridone pigment, a JISUAZO system, a metallic complex system, an anthraquinone system, and a triaryl methane system, and a disperse dye, are used, for example.

[0033] The endocyst of this coloring agent (B) is carried out to said film-forming resin (A) in the coloring resin particle in the base ink which this invention requires (this condition is called microcapsule.). It exists in the form distributed or dissolved in the resin (a) concerned which forms the microcapsule. Although the amount (content) of this coloring agent (B) used will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, its amount which becomes 0.5 – 10 % of the weight in the water color ink finally obtained is desirable.

[0034] The coloring resin particle in the base ink in this invention usually has that desirable in which mean particle diameter has the particle of less than 1-micrometer submicron order. Although this can be obtained with the means of well-known common use, it can be obtained by the phase inversion emulsifying method as an example. In

## BEST AVAILABLE COPY

obtaining it using the resin which can serve as self-water-dispersion by neutralization which has said acid radical, specifically dissolve the self-water-dispersion resin neutralized and obtained with the neutralizer as the 1st step in an organic solvent, it is made to distribute and dissolve a pigment or a color, and the mill base [the film-forming (resin A) organic solvent solution containing a coloring agent (B)] is created.

[0035] The capsulation process which obtains the water-dispersion resin particle which connotes a pigment or a color is carried out by mixing with the aqueous medium of an excessive amount the mill base obtained on the first stage story as the 2nd step.

[0036] as the 3rd step — ink jet record — service water — in order to raise the distributed stability of the capsule particle in sex ink, it is desirable to put in the deliquoring process which removes the organic solvent used at the mill base process of the 1st step. Of course, this process of the 3rd step may be skipped depending on the case.

[0037] In addition, after the process of the 2nd or a three-stage is completed, it is desirable to perform the process which removes a large drop radial ball child by filter filtration, centrifugal separation, etc. Although it can add at the process of the arbitration which prepares the water color ink of this invention and is not restricted especially, if it can do, as for the addition stage of the defoaming agent of this invention, or a permeability grant agent, it is desirable to carry out before said particle removal process.

[0038] In addition, as base ink, without using a neutralizer, instead of self-water-dispersion resin, the ink which also contains a surfactant in the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent was carried out uses together the coat moldability resin and the surfactant of hydrophobicity and water-insoluble nature, and should just perform said actuation in the phase inversion emulsifying method at the time of using said self-water-dispersion resin with the coat moldability resin of hydrophobicity and water-insoluble nature.

[0039] In this case, the surface active agent of well-known common use, for example, the Nonion system surface active agent, an anion system surface active agent, a cation system surface active agent, a silicone system surface active agent, a fluorochemical surfactant, etc. are used.

[0040] However, since the water color ink in which the direction which uses the base ink containing the coloring resin particle by which the endocyst of the coloring agent was carried out to the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent was carried out with the coat moldability resin of hydrophobicity and water-insoluble nature with self-water-dispersion coat moldability resin compared with the base ink also containing a surface active agent contains the defoaming agent concerned or permeability grant agent finally obtained serves as low foamability more, it is desirable.

[0041] As an organic solvent which dissolves the resin (A) concerned in the case of phase inversion emulsification For example, ketone system solvents, such as an acetone, dimethyl ketone, and a methyl ethyl ketone, Alcoholic system solvents, such as a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, Aromatic series system solvents, such as chlorine-based solvents, such as chloroform and a methylene chloride, benzene, and toluene, Although it is usable if resin, such as glycol ether system solvents, such as ester system solvents, such as ethyl-acetate ester, ethylene glycol monomethyl ether, and ethylene glycol wood ether, and amides, is dissolved When a resinous principle is acrylic resin, at least one or more kinds of combination chosen from a ketone system solvent and an alcoholic system solvent is good.

[0042] Although the amount of this organic solvent used will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, its amount from which the weight ratio of (Resin A) / this organic solvent is set to 1 / 1 - 1/20 is desirable.

[0043] A dispersant, a plasticizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, etc. may be used for the above-mentioned mill base with said solvent, film-forming resin (A), and a coloring agent (B) as an additive if needed.

[0044] Since the aqueous medium mixed with the above-mentioned mill base uses mainly as jet ink, in order to avoid nozzle blinding, the water of the grade more than ion exchange water is desirable. In addition, in this invention, an aqueous medium means the solvent object which contains water as a principal component.

[0045] To this aqueous medium, it is desirable to use together the water-soluble organic solvent for desiccation prevention as a desiccation inhibitor as ink for ink jet record. As this desiccation inhibitor, the effectiveness of preventing desiccation of the ink in injection nozzle opening of an ink jet is given, and what has the boiling point more than the boiling point of the indifferent water is used.

[0046] Especially as such a desiccation inhibitor, it is not limited and pyrrolidones, such as polyhydric alcohol, such as ethylene glycol known conventionally, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, and a glycerol, a N-methyl-2-pyrrolidone, and 2-pyrrolidone, amides, dimethyl sulfoxide, imidazolidinone, etc. are mentioned.

[0047] It is better to stop a little, when the desiccation prevention effectiveness of having excelled most is shown especially in this invention when a glycerol is the desiccation inhibitor of Maine, and other desiccation inhibitors use together with a glycerol. Although it changes with classes, and it is suitably chosen from the range of the 1 - 150 weight section to the indifferent-water 100 weight section, when using what used other desiccation inhibitors together for a glycerol and it, 10 - 50 weight section is suitable for the amount of the desiccation inhibitor used.

[0048] Moreover, in order to make the ink which carried out jet injection and adhered if needed permeate well in paper, the water-soluble organic solvent in which the permeability grant effectiveness is shown as a permeability grant agent may be added to the above-mentioned aqueous medium.

[0049] Especially as this permeability grant agent, although not limited, glycol ether, such as lower alcohol, such as ethanol and isopropyl alcohol, and diethylene-glycol-N-butyl ether, etc. can be used, for example.

[0050] The addition polymer used by this invention has the effectiveness which was excellent also as a defoaming agent only as a permeability grant agent, and has these properties as it was described above. Although the amount

## BEST AVAILABLE COPY

of the permeability grant agent used will not be specified especially if the effectiveness in this invention is attained, its amount which becomes 0.1 - 10 % of the weight in the water color ink finally obtained is desirable.

[0051] Additives, such as a surfactant for water soluble resin, pH regulator, distribution, or osmosis on paper, antiseptics, and a chelating agent, can be added to the water color ink of this invention if needed. When mixing the mill base and an aqueous medium, it may add, or these additives may be added after those mixing, even if it adds in an aqueous medium beforehand.

[0052] Thus, the obtained water color ink can form a desired image on a recorded material by the ink jet recording method. Although especially the recorded material in this case is not restricted, coat paper, a regular paper, the OHP film sheet for ink jet record, etc. can be used for it, for example.

[0053]

[Embodiment of the Invention] It is as follows, when the case where the gestalt of suitable operation of this invention is manufactured by the phase inversion emulsifying method is made into an example and it explains.

[0054] The synthetic-resin solution and pigment which are obtained by \*\*\*\*(ing) at least one monomer chosen from the group which consists of styrene, permutation styrene, and acrylic ester (meta) as synthetic resin, and acrylic acid (meta) and with which the acid number dissolved the with an or more 50 molecular weight [ 280 or less and molecular weight / or more 1000 / or less 100,000 ] vinyl copolymer in the organic solvent are mixed and milled, and the coloring mill base is obtained.

[0055] The aqueous dispersion liquid of the coloring resin particle (microcapsule) which the coloring resin particle to which the endocyst of the achromatic color pigment was carried out with the self-water-dispersion resin which the color dyed distributed in the aqueous medium are obtained by adding the base which may neutralize the acid radical of said synthetic resin to this coloring mill base, carrying out stirring mixing, dropping the aqueous medium which contains water under stirring further; mixing, and performing phase-inversion emulsification. Vacuum distillation is performed, the organic solvent furthermore used for the dissolution of synthetic resin is removed, and base ink is obtained.

[0056] then, the propylene oxide addition polymer of the lower alcohol of carbon numbers 3-6 -- preferably By \*\*\*\*\* with ethylene oxide The number of addition mols of propylene oxide and ethylene oxide carries out specified quantity addition of the one mol adduct of 2 propylene oxide of the defoaming agent which is -eight mols, or the lower alcohol of carbon numbers 2-4, or the polymer with 10-40 average addition mols of the propylene oxide of butyl alcohol respectively. removal of a large drop radial ball child -- carrying out -- foamability -- small -- moreover -- the permeability to a recorded material -- good -- little ink jet record of a blot -- service water -- sex ink is obtained.

[0057]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained still more concretely. In addition, the "section" in the following examples expresses the "weight section."

(Example of the mill base)

Carbon black 20 section styrene acrylic acid resin The 20 sections (styrene / acrylic acid / methacrylic acid =65/10/25; molecular weight 45,000, acid-number 241, and glass transition temperature of 116 degrees C)

Methyl ethyl ketone 50 section glass bead The compound of the 150 sections is milled with a paint shaker for 4 hours, and it is a methyl ethyl ketone. 40 section isopropyl alcohol The 40 sections were added, contents were taken out and the mill base solution 170 section was obtained.

(Example 1) Stirring \*\*\*\* for the triethanolamine 8.5 section (about 100% of neutralization indices of resin) in the mill base 170 section of the example of the mill base, the mixed liquor of the glycerol 200 section and the ion-exchange-water 600 section was dropped at the rate of 5ml/m, and the coloring microcapsule was obtained. A methyl ethyl ketone and isopropyl alcohol were distilled off for the obtained capsule liquid using the rotary evaporator, and the last coloring resin particle (microcapsule) water distribution object was obtained. This water distribution object (water color ink of the base) had high foamability.

[0058] use [ the compound 1 ] 1.2-micrometer filter for 3 \*\*\*\*\* and this water distribution object to the coloring resin particle (microcapsule) water distribution object 100 section -- a fault -- carrying out -- ink jet record -- service water -- it considered as sex ink.

[0059] The coloring resin particle in the obtained water color ink (microcapsule) had little foaming of ink after having the mean particle diameter of 0.23 micrometers, there is also no aggregate and stable distribution is shown over a long period of time, and putting in 10ml of ink and strong-\*\*(ing) it in a 20ml test tube. Printing using an ink jet printer was stable, and did not produce nozzle blinding, either. Moreover, when printed in the regular paper (PPC form) using the obtained ink, it dried immediately and few printing images of a blot were obtained.

(Example 2) the ink of an example 1 -- a compound 4 -- further -- use 1.2-micrometer filter for 0.08 \*\*\*\*\* and this water distribution object -- a fault -- carrying out -- ink jet record -- service water -- it considered as sex ink.

[0060] The coloring resin particle in the obtained water color ink (microcapsule) had very little foaming of ink after having the mean particle diameter of 0.23 micrometers, there is also no aggregate and stable distribution is shown over a long period of time, and putting in 10ml of ink and strong-\*\*(ing) it in a 20ml test tube. Printing using an ink jet printer was very stable, and did not produce nozzle blinding, either. Moreover, when printed in the regular paper (PPC form) using the obtained ink, it dried immediately and few printing images of a blot were obtained.

(Example 3) the ink of an example 1 -- a compound 6 -- further -- use 1.2-micrometer filter for 0.1 \*\*\*\*\* and this water distribution object -- a fault -- carrying out -- ink jet record -- service water -- it considered as sex



## BEST AVAILABLE COPY

ink.

[0061] The coloring resin particle in the obtained water color ink (microcapsule) had very little foaming of ink after having the mean particle diameter of 0.23 micrometers, there is also no aggregate and stable distribution is shown over a long period of time, and putting in 10ml of ink and strong-\*\*(ing) it in a 20ml test tube. Printing using an ink jet printer was very stable, and did not produce nozzle blinding, either. Moreover, when printed in the regular paper (PPC form) using the obtained ink, it dried immediately and few printing images of a blot were obtained.

(Example 4) the ink of an example 1 — a compound 7 — further — use 1.2-micrometer filter for 5.0 \*\*\*\*\* and this water distribution object — a fault — carrying out — ink jet record — service water — it considered as sex ink.

[0062] The coloring resin particle in the obtained water color ink (microcapsule) had the mean particle diameter of 0.22 micrometers, does not have an aggregate, either and showed stable distribution over the long period of time. After [ of storage ] not a year, there is no generating of an aggregate, and it was stable and, as for printing using an ink jet printer, nozzle blinding also produced it. Moreover, when printed in the regular paper (PPC form) using the obtained ink, it dried immediately and few printing images of a blot were obtained. Although re-injected after neglect for seven days, without carrying out capping of the nozzle, there is also no blinding and it was able to print.

(Example 5) the ink of an example 1 — a compound 8 — further — use 1.2-micrometer filter for 0.08 \*\*\*\*\* and this water distribution object — a fault — carrying out — ink jet record — service water — it considered as sex ink.

[0063] The coloring resin particle in the obtained water color ink (microcapsule) had the mean particle diameter of 0.23 micrometers, there was also no aggregate, and showed stable distribution over the long period of time, and did not have foaming of ink after putting in 10ml of ink and strong-\*\*(ing) in a 20ml test tube. Printing using an ink jet printer was extremely stable, and did not produce nozzle blinding, either. Moreover, when printed in the regular paper (PPC form) using the obtained ink, it dried immediately and few printing images of a blot were obtained.

(Example 1 of a comparison) Except having removed the compound 1, a prototype was built like the example 1 and water color ink was obtained. Although the microcapsule in the obtained water color ink has the mean particle diameter of 0.23 micrometers, there is also no aggregate and stable distribution was shown over the long period of time, foaming of ink after putting in 10ml of ink and strong-\*\*(ing) it in a 20ml test tube was large. Printing using an ink jet printer was a little unstable. Moreover, when printed in the regular paper (PPC form) using the obtained ink, it did not dry easily.

(Example 2 of a comparison) Although it replaced with the compound 1 and water color ink was made for the silicon system defoaming agent as an experiment like the example 1 using the 0.1 sections, the aggregate was accepted in the part, although foaming was not about one example of a comparison, it was large, printing using an ink jet printer was a little unstable, and nozzle blinding was produced. Moreover, when printed in the regular paper (PPC form) using the obtained ink, it did not dry easily.

(Example 3 of a comparison) replace with the compound 7 of an example 4 and use [ the ethylene glycol propyl ether (one mol adduct of ethylene oxide of propanol) ] 1.2-micrometer filter for 5.0 \*\*\*\*\* and this water distribution object — a fault — carrying out — ink jet record — service water — it considered as sex ink.

[0064] Although the coloring resin particle in the obtained water color ink (microcapsule) has the mean particle diameter of 0.20 micrometers and did not have an aggregate in first stage, one year after storage, the aggregate had produced it at the bottom of a container. Although printing using an ink jet printer was re-injected after neglect for seven days, without carrying out capping of a lifting and the nozzle, since it was blinding, it was not sometimes able to print the abnormalities in injection.

[0065]

[Effect of the Invention] the ink jet record which contains the propylene oxide addition polymer of lower alcohol in the ink which has the foamability which the coloring resin particle to which the endocyst of the coloring agent (B) was carried out with resin (A) is distributing in an aqueous medium according to this invention — service water — sex ink is excellent in permeability and a blot does so the exceptional remarkable effectiveness that foaming is small, few on a recorded material. And the ink jet injection property which is excellent in distributed stability, and does not have nozzle blinding as a result, either, and was stabilized is also made possible.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-46075

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-237740	(71) 出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月9日	(72) 発明者	田林 勲 埼玉県久喜市本町6-2-15
(31) 優先権主張番号	特願平7-312373	(72) 発明者	川合 一成 埼玉県北足立郡伊奈町寿3-78-308
(32) 優先日	平7(1995)11月30日	(72) 発明者	井上 定広 埼玉県戸田市美女木8-16-15-101
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 高橋 勝利
(31) 優先権主張番号	特願平8-131806		
(32) 優先日	平8(1996) 5月27日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水性インク

(57) 【要約】

【課題】 皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している、被記録材上で滲みが少ない或いは泡立ちが小さい、或いは浸透性が高く再溶解性に優れたインクジェット記録用水性インクを得る。

【解決手段】 皮膜形成性樹脂 (A) によって着色剤 (B) が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している有するインク中に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を含有することを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 皮膜形成性樹脂 (A) によって着色剤 (B) が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインク中に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を含有することを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

【請求項 2】 インクが、樹脂 (A) として自己水分散性樹脂を含むインクであるか、又は樹脂 (A) として水不溶性で疎水性の皮膜形成性樹脂と界面活性剤を含むインクである請求項 1 記載のインク。

【請求項 3】 インクが、樹脂 (A) として自己水分散性樹脂を含むインクである請求項 1 記載のインク。

【請求項 4】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が、炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体である請求項 1、2 又は 3 記載のインク。

【請求項 5】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が、炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド-エチレンオキシド共付加重合体である請求項 1、2 又は 3 記載のインク。

【請求項 6】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体のプロピレンオキシド付加モル数が 2～8 モルである請求項 1、2 又は 3 記載のインク。

【請求項 7】 炭素数 1～6 の低級アルコールのプロピレンオキシド-エチレンオキシド共付加重合体が、プロピレンオキシド付加モル数 2～8 モル、エチレンオキシド付加モル数 2～8 モルである重合体である請求項 5 記載のインク。

【請求項 8】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が、炭素数 2～4 の低級アルコールのプロピレンオキシド 1 モル付加体である請求項 4 記載のインク。

【請求項 9】 低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が、炭素数 4 のブチルアルコールのプロピレンオキシドの平均付加モル数 10～40 である請求項 4 記載のインク。

【請求項 10】 インク中の樹脂 (A) が、酸基を有する、酸価が 50 以上 280 以下の合成樹脂 (a) の少なくとも一部が塩基 (b) で中和されてなる自己水分散性樹脂であることを特徴とする請求項 3 記載のインク。

【請求項 11】 塩基 (b) が、アルコールアミンである請求項 10 記載のインク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、被記録材上での滲みの少ないインクジェット記録用水性インクに関し、好ましくは、着色剤を含有する自己水分散性樹脂が水性媒体中に分散された、しかも被記録材上での滲みが少なく、しかも起泡性を低減させたインクジェット記録用水性インクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット記録用インクは大別すると油性インクと水性インクがあるが、油性インクは臭気・毒性の点で問題があり、水性インクが主流となりつつある。

【0003】しかしながら、従来の水性インクの多くは着色剤として水溶性染料を用いているため耐水性や耐光性が悪いという欠点を有していた。また、染料が分子レベルで溶解しているため、オフィスで一般に使用されているコピー用紙などのいわゆる普通紙に印刷すると髭状のフェザリングと呼ばれるブリードを生じて著しい印刷品質の低下を招いていた。

【0004】上記欠点を改良するためにいわゆる水性の顔料インクが過去に様々に提案されており、例えばバインダー兼分散剤として水溶性樹脂を用いてカーボンブラックや有機顔料を分散させた樹脂溶解型のインクやポリマーラテックスあるいはマイクロカプセルとして着色剤を内包する樹脂分散型のインクが各種提案されている。

【0005】樹脂溶解型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴いノズル付近のインク粘度上昇による異常噴射や、最悪ノズル目詰まりを生じ易かった。また、水溶性樹脂を用いているために耐水性が十分とはいえなかった。

【0006】樹脂分散型の水性インクは、インクの水分蒸発に伴う粘度上昇は比較的少なく、また耐水性に優れるという利点がある。具体的には、特開昭 58-45272 号公報では染料を含有したウレタンポリマーラテックスを含むインク組成物、特開昭 62-95366 号公報では水不溶性有機溶媒中にポリマーと油性染料を溶解し、さらに表面 (界面) 活性剤を含む水溶液と混合して乳化させた後に溶媒を蒸発してポリマー粒子中に内包された染料を含むインクが提案され、特開昭 62-254833 号公報ではカプセル化時の有機溶媒と水との間の界面張力を 10 ダイン以下にすることによる着色料水性懸濁液の製造法が提案され、特開平 1-170672 号公報では同様にマクロカプセル化した色素を含有する記録液等が提案されている。

【0007】しかしながら、それらで得られた着色樹脂分散物の分散安定性は必ずしも十分ではなく、またカプセル化時に使用する界面活性剤等の影響で泡立ちが大きくなり、インクジェットの噴射特性が必ずしも十分ではなかった。

【0008】上記した様な従来のインクは、被記録材上で滲みが比較的大きくなる傾向があり、泡立ちが大きくなり、これらを改良するには、従来知られているシリコン系の乳化分散型の消泡剤の添加等の方法があるが、それらでは効果が弱い。

【0009】又、一般的な溶剤系の消泡剤や浸透剤を用いる場合、特にマイクロカプセル型インクは、それが水不溶性かつ疎水性の皮膜形成性樹脂と界面活性剤を併用する場合にせよ、自己水分散性の皮膜形成性樹脂を用い

る場合にせよ、結果として、カプセル樹脂の膨潤や溶解を生じやすく、マイクロカプセルの安定性が不十分となる傾向も強かった。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、公知のインクジェット記録用水性インクとしては、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインクを用いて、浸透性に優れ被記録材上で滲みが少ない印刷品質に優れたインクを提供することにある。また、結果的に、同印刷品質・耐水性・耐光性に優れた樹脂分散型水性インクの特長を殺すことなく、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、インクの泡立ちが少なく安定したインクジェット噴射特性と優れた再溶解性を有する、着色樹脂粒子を含有するインクジェット記録用水性インクを提供することにある。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を解決するに至った。

【0012】すなわち本発明は、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインク中に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を含有することを特徴とするインクジェット記録用水性インクを提供するものである。

【0013】本発明のインクジェット記録用水性インクのベースは、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子を含む水性媒体からなるものであるが、一般的には、被記録材上での滲みが発生しやすいという欠点を有している。また、着色樹脂粒子の水性媒体での分散安定性を付与するために、一例として、当該粒子を構成する皮膜形成性樹脂が水不溶性で疎水性樹脂の場合は、それに乳化剤、即ち界面活性剤を必ず併用するために、泡立ちも大きくなる。

【0014】また、それとは別に、当該粒子を構成する皮膜形成性樹脂が自己水分散性樹脂の場合にも、樹脂自体が界面活性能を有するために、界面活性剤を用いずとも泡立ちが大きくなる傾向がある。この傾向は、アニオン性官能基のアルカリ中和塩、や水酸基等の親水性基等を多く含む自己水分散性樹脂の場合は、特に顕著である。

【0015】本発明は、このような、従来の乳化重合処方や転相乳化処方等により得られる、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインクが固有に有する、浸透性不十分による被記録材上での滲みを無くすか低減させることを目的のひとつとする。又は、顕著な起泡現象を抑制することを目的のひとつとしている。

【0016】このため、インクの浸透性及び／又は泡立

ちを押さえる必要があるが、着色樹脂粒子の溶解・膨潤が少なく分散安定性が良好で、被記録材への浸透性の改良効果がより高く、或いは泡立ちを効果的に抑制する消泡剤或いは浸透性付与剤としては、本発明では、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を用いる。

【0017】この低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体としては、例えば炭素数1～6の低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体が挙げられ、具体的には、炭素数1～6の低級アルコールのプロピレンオキシド単独付加重合体や、炭素数1～6の低級アルコールの、プロピレンオキシドとその他のアルキレンオキシドとの共付加重合体等が挙げられる。

【0018】この際のプロピレンオキシドに併用されるその他のアルキレンオキシドとしては、例えばエチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。共付加重合体の場合、それはランダム共付加重合体であってもブロック共付加重合体であつても良いが、ランダム共付加重合体に比べてブロック共付加重体の方が、本発明で目的とする浸透性改良効果或いは抑泡効果はより高い。

【0019】低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体は、被記録材への浸透性及び／又は抑泡性の点で好ましくは、エチレンオキシドとのブロック共付加重合体で、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドの付加モル数が各々2～8モルである化合物である。より好ましくは、具体的にはブタノールのエチレンオキシド及びプロピレンオキシドブロック共付加重合体が有効であり、各々の付加モル数は3～6モルのものが特に好ましい。

【0020】低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体は、低級アルコールのプロピレンオキシド単独付加重合体のみを用いるのに比べて、それと低級アルコールのプロピレンオキシド－エチレンオキシド共付加重合体との併用が好ましく、特に炭素数1～6の低級アルコールのプロピレンオキシド2～8モル付加重合体と炭素数1～6の低級アルコールのプロピレンオキシド（2～8モル）－エチレンオキシド（2～8モル）共付加重合体との併用が最も好ましい。

【0021】低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体のうち、特に炭素数2～4の低級アルコールのプロピレンオキシド1モル付加重体は、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインクの保管時の安定性を損なわず、インクの水分蒸発時の再溶解性不良の原因である着色樹脂粒子の凝集・融着を最小限に押さえてインクに優れた浸透性を付与する。

【0022】低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体がのうち、炭素数4のブチルアルコールのプロピレンオキシドの平均付加モル数10～40の重合体は、皮膜形成性樹脂（A）によって着色剤（B）が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散しているインクの保

管時の安定性を損なわず、インクの水分蒸発時の再溶解性不良の原因である着色樹脂粒子の凝集・融着を最小限に押さえてインクに優れた消泡性を付与する。

【0023】以下に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体の具体的な化合物例を示す。

化合物1 メタノールのプロピレンオキシド(3モル)付加重合体

化合物2 プロパノールのエチレンオキシド(2モル)・プロピレンオキシド(6モル)付加重合体

化合物3 ブタノールのプロピレンオキシド(4モル)付加重合体

化合物4 ブタノールのエチレンオキシド(4モル)・プロピレンオキシド(4モル)付加重合体

化合物5 ブタノールのエチレンオキシド(6モル)・プロピレンオキシド(6モル)付加重合体

化合物6 ヘキサノールのエチレンオキシド(6モル)・プロピレンオキシド(4モル)付加重合体

化合物7 プロパノールのプロピレンオキシド(1モル)付加体

化合物8 ブタノールのプロピレンオキシド(17.7モル)付加重合体

これらの低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体は、一種類で用いても二種類以上組み合わせてもよく、それらのインク中での含有量はインクの泡立ちが最小になるように加えられることが好ましく、またインク表面に層分離しないレベルに添加量を押さえればよく、特に制限されないが、一般的には0.01~10重量%程度の範囲である。

【0024】着色樹脂粒子を構成する皮膜形成性樹脂(A)において、特に当該樹脂(A)の種類の制限はないが、例えば、水不溶性で疎水性の皮膜形成性樹脂や自己水分散性の皮膜形成性樹脂が挙げられる。前者の皮膜形成性樹脂はそれ自体は低起泡性であるが、それを用いたインクの場合は、それ前者樹脂自体は水分散性を有さないために、それを水に分散させるための界面活性剤がインクに必須成分として含まれる結果、そのインクは高い起泡性を有したものとなる。一方、後者の皮膜形成性樹脂の場合は、それ自体の親水性基(又は親水性原子団)自身の界面活性作用により界面活性剤を含まずとも、当該樹脂を含むインクは高い起泡性を有したものとなる。

【0025】ベースインク中に含まれる皮膜形成性樹脂(A)としては、自己水分散性の皮膜形成性樹脂が、前記本発明で用いる特定の消泡剤或いは浸透性付与剤と組み合わせた場合に、より消泡効果が高く、耐水性の高い画像を印刷出来、中でも酸価が50以上280以下の合成樹脂(a)で、その少なくとも一部が塩基(b)で中和されてなる自己水分散性樹脂の場合は、前記消泡剤或いは浸透性付与剤の効果が著しく、着色樹脂粒子の溶解膨潤もなく、優れた分散安定性を維持することが出来、

しかもより耐水性に優れた画像の印刷が出来る。

【0026】皮膜形成性樹脂(A)としては、公知慣用の、水不溶性かつ疎水性の皮膜形成性樹脂や自己水分散性樹脂がいずれも使用できる。このような樹脂(A)としては、特に制限はないが、例えばアクリル酸樹脂、マレイン酸樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0027】樹脂(A)として上記した、好ましい自己水分散性樹脂を得るための、酸基を有する特定酸価を有する合成樹脂(a)は、最も一般的にはスチレンー(メタ)アクリル酸系樹脂である。当該樹脂(a)としては、例えばスチレンあるいはα-メチルスチレンのような置換スチレン、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ブチルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位と、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる少なくとも一つ以上のモノマー単位を含む共重合体である。

【0028】これらの共重合体は、少なくともその一部が共有結合性の架橋や多価金属によるイオン架橋されていても良い。前記合成樹脂(a)を用いて樹脂(A)を自己水分散性樹脂として用いる場合には、その酸基の少なくとも一部が塩基(b)で中和されたものである必要がある。塩基、即ちアルカリ性中和剤による中和は、得られる自己水分散性樹脂が水に溶解しない程度に中和する必要がある、樹脂が水性媒体に溶解しなければ、過剰に加えてもよい。

【0029】樹脂(a)の中和率は必ずしも限定されるものではないが、樹脂(a)の酸基の60モル%以上を中和するのが好ましい。中和率が60モル%以上であると、得られる着色剤は微粒でかつ分散安定性に優れている。

【0030】塩基(b)たるアルカリ性中和剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質の他、特にトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミンが、インクジェット記録用水性インクとして好ましい。

【0031】本発明で使用される酸基を有する特定酸価の樹脂(a)に、かかる中和剤を添加して中和する方法としては、予めそれを該樹脂(a)の有機溶媒溶液に添加するか、該樹脂(a)の有機溶媒溶液と水性媒体とを混合する際に、水性媒体中に添加するか等の方法を選択すればよいが、粒子径制御が容易な点で前者がより好ましい。

【0032】本発明での着色剤(B)は、特に限定されるものではないが、例えばカーボンブラック、チタンブ

ラック、チタンホワイト、硫化亜鉛、ベンガラ等の無機顔料やフタロシアニン顔料、モノアゾ系、ジスアゾ系等のアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料等の有機顔料のほか、モノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩系、アントラキノン系、トリアリルメタン系等の油性染料や分散染料等の染料が用いられる。

【0033】この着色剤（B）は、本発明のかかるベースインク中の着色樹脂粒子中で、前記皮膜形成性樹脂（A）に内包されている（この状態をマイクロカプセルという。）。マイクロカプセルを形成している当該樹脂（a）の中に分散または溶解する形で存在する。かかる着色剤（B）の使用量（含有量）は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インク中で0.5～10重量%となるような量が好ましい。

【0034】本発明でのベースインク中の着色樹脂粒子は、通常、平均粒子径が1μm未満のサブミクロンオーダーの粒子を有しているものが好ましい。これは、公知慣用の手段で得ることが出来るが、一例として転相乳化法によって得ることができる。前記酸基を有する中和により自己水分散性となりうる樹脂を用いてそれを得るに当たっては、具体的には、第1段階として中和剤で中和して得られた、自己水分散性樹脂を有機溶媒に溶解させ、それに顔料または染料を分散・溶解させてミルベース〔着色剤（B）を含む皮膜形成性樹脂（A）有機溶媒溶液〕を作成する。

【0035】第2段階として、第一段階で得られたミルベースを過剰量の水溶性媒体と混合させることにより、顔料または染料を内包する水分散性樹脂粒子を得るカプセル化工程を実施する。

【0036】第3段階として、インクジェット記録用水性インク中のカプセル粒子の分散安定性を高めるために、第1段階のミルベース工程で用いた有機溶媒を除去する脱溶媒工程を入れるのが好ましい。勿論、この第3段階の工程は場合によっては省くこともある。

【0037】尚、第2または3段階の工程が終了した後、フィルター過や遠心分離等で大粒径粒子を除去する工程を行うことが好ましい。本発明の消泡剤或いは浸透性付与剤の添加時期は、本発明の水溶性インクを調製する任意の工程で添加でき、特に制限されるものではないが、出来れば前記粒子除去工程の前に行うことが好ましい。

【0038】尚、ベースインクとして、疎水性かつ水不溶性の皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子に界面活性剤をも含むインクは、前記自己水分散性樹脂を用いた場合の転相乳化法において、中和剤を用いずに、自己水分散性樹脂の代わりに、疎水性かつ水不溶性の皮膜形成性樹脂と界面活性剤とを併用して前記操作を行えばよい。

【0039】この場合には、公知慣用の界面活性剤、例

えばノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が使用される。

【0040】しかしながら、疎水性かつ水不溶性の皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子に界面活性剤をも含むベースインクに比べて、自己水分散性の皮膜形成性樹脂によって着色剤が内包された着色樹脂粒子を含むベースインクを用いる方が、最終的に得られる、当該消泡剤或いは浸透性付与剤を含む水性インクは、より低起泡性となるので好ましい。

【0041】転相乳化の際に、当該樹脂（A）を溶解する有機溶媒としては、例えばアセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、酢酸エチルエステル等のエステル系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶媒、アミド類等樹脂を溶解させるものであれば使用可能であるが、樹脂成分がアクリル系樹脂の場合にはケトン系溶媒とアルコール系溶媒から選ばれる少なくとも1種類以上の組み合わせが良い。

【0042】かかる有機溶媒の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、樹脂（A）／該有機溶媒の重量比が1／1～1／20となるような量が好ましい。

【0043】上記ミルベースには、添加剤として、必要に応じて分散剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を、前記溶媒、皮膜形成性樹脂（A）、着色剤（B）と共に用いても良い。

【0044】上記ミルベースと混合される水性媒体は、主としてジェットインクとして用いるため、ノズル目詰まりを回避するためにイオン交換水以上のグレードの水が好ましい。尚、本発明においては水性媒体とは、水を主成分として含む液媒体を言う。

【0045】かかる水性媒体には、インクジェット記録用インクとして乾燥防止のための水溶性有機溶媒を乾燥防止剤として併用するのが好ましい。かかる乾燥防止剤としては、インクジェットの噴射ノズル口でのインクの乾燥を防止する効果を与えるものであり、通常水の沸点以上の沸点を有するものが使用される。

【0046】このような乾燥防止剤としては、特に限定されるものではなく、従来知られているエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類、アミド類、ジメチルスルホオキシド、イミダゾリジノン等が挙げられる。

【0047】特に本発明においては、グリセリンがメイ

ンの乾燥防止剤の場合に最も優れた乾燥防止効果を示し、他の乾燥防止剤類はグリセリンと併用する場合は少量に止めたほうがよい。乾燥防止剤の使用量は、種類によって異なるが、通常水 100 重量部に対して 1~150 重量部の範囲から適宜選択されるが、グリセリン及びそれに他の乾燥防止剤を併用したものをを使用する場合には 10~50 重量部が好適である。

【0048】また、上記水性媒体には、必要に応じてジェット噴射して付着したインクを紙によりよく浸透させるために、浸透性付与剤として浸透性付与効果を示す水溶性有機溶媒を加えてもよい。

【0049】かかる浸透性付与剤としては、特に限定されるものではないが、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチレングリコール-N-ブチルエーテル等のグリコールエーテル等を用いることができる。

【0050】本発明で用いる付加重合体は、上記した通り、浸透性付与剤としてだけでなく消泡剤としても優れた効果を有しており、それら性質を兼備している。浸透性付与剤の使用量は、本発明における効果を達成すれば特に規定されないが、最終的に得られる水性インク中で 0.1~10 重量%となるような量が好ましい。

【0051】本発明の水溶性インクには、必要に応じて水溶性樹脂、pH調整剤、分散や紙への浸透のための界面活性剤、防腐剤、キレート剤等の添加剤を加えることができる。これら添加剤は、予め水性媒体中に添加しても、ミルベースと水性媒体とを混合するときに添加しても、また、それらの混合後に添加してもよい。

【0052】この様にして得られた水性インクは、インクジェット記録方式により、被記録材上に所望の画像を形成することが出来る。この場合の被記録材は、特に制限されないが、例えばコート紙、普通紙、インクジェット記録用 OHP フィルム・シート等を用いることが出来る。

【0053】

【発明の実施の形態】本発明の好適な実施の形態を転相乳化法によって製造する場合を例にして説明すると次の通りである。

【0054】合成樹脂として、スチレン、置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも一つのモノマーと、(メタ)アクリル酸とを共重して得られる、酸価が 50 以上 280 以下、分子量 1000 以上 10 万以下のビニル共重合体を有機溶媒に溶解した合成樹脂溶液と顔料を混合し練肉して着色ミルベースを得る。

【0055】この着色ミルベースに、前記合成樹脂の酸基を中和しうる塩基を加え、攪拌混合し、更に攪拌下に水を含む水性媒体を滴下し混合して転相乳化を行うことにより、染料が染着した自己水分散性樹脂によって無彩色顔料が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散し

た着色樹脂粒子(マイクロカプセル)の水性分散液を得る。さらに合成樹脂の溶解に用いた有機溶媒を減圧蒸留を行って除去し、ベースインクを得る。

【0056】その後、炭素数 3~6 の低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体、好ましくは、エチレンオキシドとの共付加重合体で、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドの付加モル数が各々 2~8 モルである消泡剤や炭素数 2~4 の低級アルコールのプロピレンオキシド 1 モル付加体やブチルアルコールのプロピレンオキシドの平均付加モル数 10~40 の重合体を所定量添加し、大粒径粒子の除去を行って、起泡性が小さく、しかも被記録材への浸透性が良好で滲みの少ないインクジェット記録用水性インクを得る。

【0057】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中における「部」は『重量部』を表わす。

(ミルベース例)

カーボンブラック 20 部

スチレンアクリル酸樹脂 20 部

(スチレン/アクリル酸/メタアクリル酸=65/10/25; 分子量 4 万 5 千・酸価 241・ガラス転移温度 116℃)

メチルエチルケトン 50 部

ガラスビーズ 150 部

の配合物をペイントシェーカーで 4 時間練肉し、

メチルエチルケトン 40 部

イソプロピルアルコール 40 部

を加えて内容物を取り出し、ミルベース溶液 170 部を得た。

(実施例 1) ミルベース例のミルベース 170 部にトリエタノールアミン 8.5 部(樹脂の中和率 100%相当)を加えを攪拌しながら、グリセリン 200 部とイオン交換水 600 部の混合液を毎分 5 ml の速度で滴下し、着色マイクロカプセルを得た。得られたカプセル液をロータリーエバポレーターを用いてメチルエチルケトンとイソプロピルアルコールを留去し、最終の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)水分散物を得た。この水分散物(ベースの水溶性インク)は起泡性が高かった。

【0058】着色樹脂粒子(マイクロカプセル)水分散物 100 部に対して、化合物 1 を 3 部加え、この水分散物を 1.2 μm フィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0059】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.23 μm の平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、20 ml の試験管にインクを 10 ml 入れ強振した後のインクの泡立ちが少なかった。インクジェットプリンターを用いた印字は安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(P



P C用紙) に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。

(実施例 2) 実施例 1 のインクに、化合物 4 を更に 0.08 部加え、この水分散物を 1.2  $\mu\text{m}$  フィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0060】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.23  $\mu\text{m}$  の平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、20 ml の試験管にインクを 10 ml 入れ強振した後のインクの泡立ちは非常に少なかった。インクジェットプリンターを用いた印字は、非常に安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(P P C用紙)に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。

(実施例 3) 実施例 1 のインクに、化合物 6 を更に 0.1 部加え、この水分散物を 1.2  $\mu\text{m}$  フィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0061】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.23  $\mu\text{m}$  の平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、20 ml の試験管にインクを 10 ml 入れ強振した後のインクの泡立ちは非常に少なかった。インクジェットプリンターを用いた印字は、非常に安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(P P C用紙)に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。

(実施例 4) 実施例 1 のインクに、化合物 7 を更に 5.0 部加え、この水分散物を 1.2  $\mu\text{m}$  フィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0062】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.22  $\mu\text{m}$  の平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示した。インクジェットプリンターを用いた印字は、保管 1 年後でも凝集物の発生はなく安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(P P C用紙)に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。ノズルをキャッピングせずに 7 日間放置後、再噴射したが目詰まりもなく印刷可能であった。

(実施例 5) 実施例 1 のインクに、化合物 8 を更に 0.08 部加え、この水分散物を 1.2  $\mu\text{m}$  フィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0063】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マ

イクロカプセル)は、0.23  $\mu\text{m}$  の平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示し、20 ml の試験管にインクを 10 ml 入れ強振した後のインクの泡立ちは全くなかった。インクジェットプリンターを用いた印字は、極めて安定しておりノズル目詰まりも生じなかった。また、得られたインクを用いて普通紙(P P C用紙)に印刷を行ったところ、直ちに乾燥して、滲みの少ない印刷画像が得られた。

(比較例 1) 化合物 1 を除いた以外は実施例 1 と同様に試作して水性インクを得た。得られた水性インク中のマイクロカプセルは 0.23  $\mu\text{m}$  の平均粒子径を有しており、凝集物もなく長期にわたって安定な分散を示したが、20 ml の試験管にインクを 10 ml 入れ強振した後のインクの泡立ちは大きかった。インクジェットプリンターを用いた印字はやや不安定であった。また、得られたインクを用いて普通紙(P P C用紙)に印刷を行ったところ、なかなか乾燥しなかった。

(比較例 2) 化合物 1 に代えて、シリコン系消泡剤を 0.1 部を用いて実施例 1 と同様に水性インクを試作したが、凝集物が一部に認められ、泡立ちは比較例 1 ほどではないが大きく、インクジェットプリンターを用いた印字はやや不安定で、ノズル目詰まりを生じた。また、得られたインクを用いて普通紙(P P C用紙)に印刷を行ったところ、なかなか乾燥しなかった。

(比較例 3) 実施例 4 の化合物 7 に代えてエチレングリコールプロピルエーテル(プロパノールのエチレンオキシド 1 モル付加体)を 5.0 部加え、この水分散物を 1.2  $\mu\text{m}$  フィルターを用いてろ過を行い、インクジェット記録用水性インクとした。

【0064】得られた水性インク中の着色樹脂粒子(マイクロカプセル)は、0.20  $\mu\text{m}$  の平均粒子径を有しており、初期的には凝集物がなかったが、保管 1 年後には容器の底に凝集物が生じていた。インクジェットプリンターを用いた印字は、時々噴射異常を起こし、ノズルをキャッピングせずに 7 日間放置後、再噴射したが目詰まりのため印刷不可能であった。

【0065】

【発明の効果】本発明によると、樹脂(A)によって着色剤(B)が内包された着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している起泡性を有するインク中に、低級アルコールのプロピレンオキシド付加重合体を含有するインクジェット記録用水性インクは、浸透性に優れ被記録材上で滲みが少ない、及び/又は、泡立ちが小さいという格別顕著な効果を奏する。しかも結果的に、分散安定性に優れ、かつノズル目詰まりもなく、安定したインクジェット噴射特性をも可能にする。